



TRANSLATOR'S DECLARATION

I, Masahisa ISHIDA of 28-10, Sannoh 1-chome, Ohta-ku, Tokyo 143-0023 Japan, do hereby declare that I am the translator of the attached priority document of Japanese Patent Application No. H02-216403 and swear that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief.

Signed this 6th day of September 2002

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "M. Ishida", written over a horizontal line.

Masahisa ISHIDA

RECEIVED
NOV 19 2002
TECH CENTER 1600/2900

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 16, 1990

Application Number: Patent Application No.H02 - 216403
[ST.10/c]: [JP1990 - 216403]

Applicant(s): Catalysts & Chemicals Industries Co.,Ltd.

August 27, 2002

Commissioner,
Japan Patent Office **Shinnichiro OHTA**

ISSUE NO. 14 - 5

PATENT APPLICATION (2)

August 16, 1990

To Mr. Satoshi UEMATSU, the Commissioner of the Patent Office

1. Title of the Invention:

Method of Producing Flaky Fine Powder

2. Number of Claims:

One

3. Inventor:

Hirokazu TANAKA

c/o. Catalysts & Chemicals Industries Co.,Ltd.

6-2, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo

4. Applicant for Patent:

Catalysts & Chemicals Industries Co.,Ltd.

Kenichi TSUNASHIMA, President

6-2, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo

5. Agent:

Masahisa ISHIDA, Patent Attorney

28-10, Sannoh 1-chome, Ohta-ku, Tokyo 143 Japan

Telephone : 03-3774-1490

6. List of the Attached:

- | | |
|-----------------------|---|
| (1) Specification | 1 |
| (2) Drawings | 1 |
| (3) Power of Attorney | 1 |

7. Another Inventor:

Naoyuki ENOMOTO

c/o. Wakamatsu Factory Catalysts & Chemicals Industries Co.,Ltd.

13-2, Kitaminatomachi, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Method of Producing Flaky Fine Powder

2. Claim

A method of producing a flaky fine powder, characterized in that spherical silica particles are deposited on a surface of a flaky fine substance as a base in a dispersion medium containing an organic solvent, and alkoxysilane is added in said dispersion to hydrolyze said alkoxysilane.

3. Detailed Explanation of the Invention

[Industrial Field of Utilization]

The present invention relates to a method of producing a flaky fine powder which is used as a compounding agent for cosmetic, pigment, and paint, or as a filler for such materials as plastics.

[Prior Art]

A flaky fine powder has been used as a compounding agent for such materials as cosmetic, pigment, and paint, or as a filler for such materials as plastics, and as this type of flaky fine powder, that produced by covering a surface of a flaky substance such as mica as a base with metal oxide or other appropriate material is well known.

This type of flaky fine powder is produced by precipitating hydroxide from aqueous solution of metallic salt under coexistence of a flaky substance as a base and depositing said hydroxide on the surface of the flaky substance.

[Problems that the Invention is to Solve]

However, a covering layer formed on the surface of the aforesaid flaky

substance is a layer comprising primary particles and/or aggregated particles of the hydroxide and having uneven thickness. For this reason, it is extremely difficult to control a form or a thickness of covered particles.

In addition, a main purpose of production of the conventional type of flaky fine powder covered with oxides was to make use of physical characteristics specific to the oxides used for covering (such as a refractive index or a light transmittance), but a flaky fine powder for use of its function originated from the shape of covered particles had not been known.

Objects of the present invention include, by covering a surface of a flaky substance as a base with spherical particles, reducing the glossiness of the base caused by the irregular reflection of light on its surface and improving the slipperiness to provide new and at the same time useful flaky fine powder as well as production thereof.

[Means of Solving the Problems]

The above-mentioned objects will be attained by a method of producing a flaky fine powder, characterized in that spherical silica particles are deposited on a surface of a flaky fine substance as a base in a dispersion medium containing an organic solvent, and alkoxysilane is added in said dispersion to hydrolyze said alkoxysilane.

Description is made in detail for the method of producing flaky fine powder according to the present invention.

There is no restriction over a base in the present invention, as far as the substance is flaky or scalelike, and generally such materials as a natural mica group including common mica, biotite, and sericite, or synthetic mica, talc, platelike silica, platelike titania, and glass flakes are available.

Appropriate thickness of a flaky substance is allowable for each application, but generally a flaky substance having a thickness of approximately $1\ \mu\text{m}$ or less is often used.

Silica particles deposited on a flaky substance are almost spherical, and an

average particle size should preferably be approximately 5.0 μm or less, and particles having an average particle size in a range from 0.05 to 3 μm are especially preferred. The silica particles may comprise either only SiO_2 or compound oxide or mixture of the main component with one or more components other than SiO_2 such as Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , ZnO , CeO_2 , or Fe_2O_3 .

There is no specific restriction over a method of preparing silica particles and a method of dispersing the silica particles in a dispersion medium, and the silica particles are available in any form of hydrosol, organosol, or powder.

An operation to deposit silica particles on a surface of a base is carried out in a dispersion.

As a dispersion medium, water or organic solvent such as alcohol, glycol, ester, ketone or aromatic hydrocarbon solvent can be used independently or in combination thereof.

The operation for depositing silica particles on a surface of a flaky substance can be carried out in any of the following three ways.

(1) A base is added in a dispersion with silica particles dispersed therein, and then the dispersion is stirred.

(2) Silica particles are added in a dispersion with a base dispersed therein, and then the dispersion is stirred.

(3) Silica particles and a base are added simultaneously or one by one in a dispersion, and then the dispersion is stirred.

The volume ratio of the mixed dispersion composed of water and an organic solvent will prefer to satisfy the following equation.

$$\text{water} / \text{mixed dispersion} \leq 40 / 60$$

By the depositing operation in the dispersion, silica particles adhere on the surface of the base almost in a single layer.

It is not always required that particle size of silica particles is homogeneous in the processing for deposition. Even if particles with different diameter coexist, silica particles adhere without causing any specific problem, so long as the particle size is 5.0 μm or less. Also silica particles having a

particle size of more than 5.0 μm adhere, but easily separate from a surface of a base.

Also sometimes silica particles adhere on the surface of the base and form multiple layers there, but adhesive strength of silica particles other than those directly adhered on the surface of the base is extremely weak, so that the particles easily separate from the surface.

There is not specific restriction over a concentration of solids in a dispersion in which silica particles and a base are mixed, as far as the concentration does not cause any trouble to such operation as stirring.

After the aforesaid processing for deposition, a processing for immobilizing silica particles on a surface of a base should be carried out. The immobilizing processing contains adding alkoxysilane into the aforesaid dispersion, and hydrolyzing the alkoxysilane.

As alkoxysilane to be added, it is preferable to use tetraalkoxysilane. The tetraalkoxysilane is generally expressed by a chemical formula of $\text{Si}(\text{OR})_4$, and the R indicates an alkyl group with a carbon number of 1 to 7. Concretely, tetramethoxysilane, tetraethoxysilane and tetraisopropoxysilane are included in this group.

A quantity of alkoxysilane to be added varies according to an adhesive strength of silica particles required in each application of flaky fine powder.

Concretely, the quantity can be obtained by estimating a quantity of alkoxysilane in terms of SiO_2 , required for a hydrolysate of alkoxysilane to fill clearance between silica particles deposited on a surface of a base with a certain thickness.

The adhesive strength of silica particles becomes stronger as a quantity of hydrolysate used to fill the clearance between silica particles increases, but even if the quantity exceeds a particle size of the silica particles, the adhesive strength does not become higher than a certain level.

There is no specific restriction over the condition of hydrolysis of tetraalkoxysilane, and it may be carried out under conventional conditions.

For instance, a dispersion, in which tetraalkoxysilane has been added, is hydrolyzed at a temperature in a range from 20°C to 150 °C.

Then, to promote the hydrolysis of alkoxysilane, alkali or acid may be added as a catalyst. As an alkali catalyst, such a material as ammonia, hydroxide of alkali metal, or amines is available. Also as an acid catalyst, various types of organic acid or inorganic acid can be used.

After the processing for immobilizing silica particles as described above is finished, flaky fine powder with silica particles deposited on a surface and simultaneously immobilized with hydrolysate of alkoxysilane can be obtained by filtering, washing and drying the disperse phase. Furthermore, this flaky fine powder may be calcined, if necessary.

The flaky fine powder obtained thus can be compounded in cosmetic, in which powder is generally used, in the same way as that for compounding a conventional type of inorganic pigment in it, as it is, or after additional surface treatment with a known agent according to the necessity.

Examples of this type of cosmetic include cosmetic such as liquid foundation, powder foundation, cake foundation, stick foundation, face powder, lip stick, rouge, eye liner, eye shadow, eyebrow pencil, and in addition body powder, anhidrotics, anti-suntan cream, solid white powder, milk lotion, and lotion. These types of cosmetic are excellent in feeling when used for applying and spreading on skin as well as in cosmetic finishing effect such as so-called soft focus effect, for instance, to make wrinkles invisible.

The surface treatment described above is generally carried out by using silane coupling agent. Also, processing with such a material as silicone oil, fluorine-based oil containing perfluoro alkyl group, higher fatty acid or salt thereof, ester of higher fatty acid to improve the water resistance and sweat resistance, or processing with such a material as lecithin, hydrogenated lecithin, acylamino acid, or peptide is useful for this purpose.

A compounding ratio of the flaky fine powder against the cosmetic as described above is freely selected according to characteristics of each cosmetic,

and the ratio is around 0.5 to 40 % by weight, for instance, in liquid foundation, around 1 to 80 % by weight in cake foundation, around 1.5 to 85 % by weight in powder foundation, around 1 to 95 % by weight in face powder, and around 0.5 to 20 % by weight in cream, and generally a range from around 0.5 to 95 % by weight, and preferably of 2 to 85 % by weight against the cosmetic as a whole is selected.

And, various types of components which are generally used in cosmetic, oils such as higher aliphatic alcohol, higher fatty acid, ester oil, paraffin oil, and wax; alcohol such as ethyl alcohol propylene glycol, sorbitol, and glucose; mucopolysaccharide, agents for maintaining humidity such as PCA salt or lactate, various types of surfactant including nonionic, cationic, anionic, and amphoteric ones; thickeners such as gum arabic, xanthan, polyvinyl pyrrolidone, ethyl cellulose, carboxymethyl cellulose, carboxyvinyl polymer, metamorphic or non-metamorphic clay minerals; solvent such as ethyl acetate, acetone, toluene; inorganic or organic pigment or dyestuff; antioxidant such as BHT and tocopherol; water, chemicals, ultraviolet ray absorbent, pH buffer solution comprising salt of an organic acid or an inorganic acid; chelating agent, antiseptic agent, perfume or other materials are selected and mixed in the aforesaid cosmetic according to the necessity.

Detailed description was made above for a case where the flaky fine powder is compounded in cosmetic, but the flaky fine powder according to the present invention is not limited to use in cosmetic, and can be used as a compounding agent for pigment or flat paint, or as a filler for such materials as plastic independently or in combination with other materials as described in the beginning of this specification.

[Working Examples]

(Preparation of flaky fine powder)

Example 1

Mixed liquid was prepared by mixing 100 g of silica organosol prepared by

dispersing SiO₂ particles, each having an average particle size of 0.6 μ m, in monoethylene glycol as a dispersion medium with a SiO₂ concentration of 20 % by weight with 220 g of isopropanol. 80 g of natural mica having a thickness of 0.3 μ m and aspect ratio of 100 was added in this mixed liquid, and then 500 g of ethanol was added, stirring the liquid at the room temperature, and additionally pH was adjusted to more than 9.5 by adding 28 % aqueous ammonia in the liquid to adhere silica particles on the surface of the mica. Then, this dispersion was heated to 45 °C, and tetraethoxysilane and 28 % aqueous ammonia were added simultaneously for 5 hours, maintaining the aforesaid temperature and pH. A quantity of added tetraethoxysilane was 13.3 g in terms of SiO₂, and a quantity of added aqueous ammonia was 153 g.

After addition of the materials was finished, the mixture was additionally stirred for 2 hours, the dispersion was filtered, washed and then dried at 100 °C, and furthermore calcined for 4 hours at 600 °C, and thus flaky fine powder with silica particles immobilized on the surface of the mica almost in a single layer was obtained.

An electron microscopic picture of the flaky fine powder (magnified by 3500 times) is shown in Fig.1.

Example 2

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that ethanol was used instead of isopropanol used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.1.

Example 3

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that 1,3-butylene glycol was used instead of monoethylene glycol used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.1.

Example 4

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that ethanol was used instead of monoethylene glycol used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.1.

Example 5

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that tetramethoxysilane was used instead of tetraethoxysilane used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.1.

Example 6

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that SiO₂ particles having an average particle size of 0.3 μ m were used, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.1.

Example 7

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that silica organosol in which SiO₂ particles having an average particle size of 1.0 μ m were dispersed and which has a SiO₂ concentration of 60 % by weight was used, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.1.

Example 8

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that 1,3-butylene glycol was used instead of monoethylene glycol used in Example 1, and that n-butanol was used instead of ethanol used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was

confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.1.

Example 9

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that 1,3-butylene glycol was used instead of monoethylene glycol used in Example 1, and that acetone was used instead of ethanol used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.1.

Comparative Example 1

Mixed liquid was prepared by mixing 1250 g of silica organosol prepared by dispersing SiO_2 particles, each having an average particle size of $0.6 \mu\text{m}$, in monoethylene glycol as a dispersion medium with a SiO_2 concentration of 20 % by weight with 3000 g of ethanol. 750 g of natural mica used in Example 1 was added in this mixed liquid, and the liquid was stirred at the room temperature.

After the aforesaid procedures, the dispersion was filtered and then dried at 110°C , and thus flaky fine powder covered with silica particles was obtained. An electron microscopic picture of the flaky fine powder (magnified by 3500 times) is shown in Fig.2.

(Fixing test of silica particles)

Water dispersion containing flaky fine powder obtained in Example 1 or Comparative Example 1 respectively, were stirred for about 10 hours by a mixer, and samples of the fine powder were observed by means of an electron microscope.

As to the flaky fine powder in Comparative Example 1, shown in Fig.4 (magnified by 3500 times), the greater part of silica particles was separated, while as to the flaky fine powder in Example 1, shown in Fig.3 (magnified by 3500 times), there were no change between the states before and after the stirring.

(Preparation of cosmetic)

Example 10

The flaky fine powder obtained in Example 1 and the following raw materials were compounded, and cake foundation was prepared.

flaky fine powder	35.0 wt.%
talc	25.0 wt.%
sericite	20.0 wt.%
titanium oxide pigment	10.0 wt.%
iron oxide pigment (red)	1.4 wt.%
iron oxide pigment (black)	0.2 wt.%
iron oxide pigment (yellow)	2.9 wt.%
stearyl alcohol	2.0 wt.%
lanoline	2.0 wt.%
sorbitan fatty acid ester	0.5 wt.%
triethanolamine	1.0 wt.%
perfume	suitable

First, stearyl alcohol, lanoline, sorbitan fatty acid ester, triethanolamine, and perfume were mixed and heated to 80 °C, and the rest of the powders mixed beforehand was added in the mixed liquid. This liquid was mixed sufficiently, then pressed and molded to cake foundation (Sample A).

Example 11

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 10 except that the flaky fine powder obtained in Example 6 was used instead of that used in Example 10, and cake foundation was obtained (Sample B).

Example 12

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 10 except that the flaky fine powder obtained in Example 7 was used instead of that used in Example 10, and cake foundation was obtained (Sample C).

Comparative Example 2

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 10 except that the natural mica non-covered with silica particles (used in Example 1) was used instead of the fine powder used in Example 10, and cake foundation was obtained (Sample D).

(Evaluation of cosmetic)

Each of the samples A, B, C, and D described above was evaluated in terms of a degree of soft focus thereof as follows.

Each of the samples A to D was lightly applied to one face of a double-sided adhesive tape respectively, and the tape was adhered to a white-color plate to be used as a tested piece for measurement.

This test piece was set in a digital variable gloss meter (produced by Suga Shikenki, UGV-5D), light was irradiated onto a face on which the sample was applied at an incidence angle of 45 degrees, and scattering of reflected light was measured.

Fig.5 through Fig.8 were drawings showing distribution of reflected light for the sample A through D respectively, and a quantity of reflected light when light is injected at a certain angle to surface on a test piece is expressed with a length of a line segment as a relative value (%) against a quantity of reflected light from a reference plate (white-color plate on which no sample has been applied).

In any of sample A (Fig.5), sample B (Fig.6), and sample C (Fig.7), reflected light is distributed more homogeneously than in sample D (Fig.8), which indicates that the soft focus effect in these samples is more excellent than in sample D.

[Effects of the Invention]

A surface of the flaky fine powder according to the present invention is not a layer comprising irregular particles as that of flaky fine powder according to the prior art, and is covered with spherical silica particles, so that the

flaky fine powder has particular functions which are different from those of the conventional type of flaky fine powder. For this reason, the flaky fine powder according to the present invention is useful as raw materials for such materials as a compounding agent for cosmetic and pigment, a filler for such materials as plastics, flat paint having low gloss, for providing a sense of high quality.

Especially, when used as a compounding agent for cosmetic, it can reduce excessive gloss of mica as a base and provide so-called the soft focus effect for, for instance, making wrinkles invisible. Also with this flaky fine powder according to the present invention, cosmetic having more excellent slipperiness and feelings as compared to the conventional type of cosmetic can be obtained.

Furthermore, the production of the flaky fine powder according to the present invention comprising depositing silica particles on the base in the dispersion, and immobilizing by hydrolysate of alkoxysilane, which is very simple and economical, and spherical silica particles are tightly carried on the surface of the flaky substance, so that the flaky fine powder is physically very stable and is available for various applications as described above.

4. Brief Explanation of the Drawings

Fig.1 and Fig.2 are pictures showing the structure of particles on the surface of the flaky fine powders obtained in Example 1 and Comparative Example 1 respectively, while Fig.3 and Fig.4 are pictures showing the structure of particles on the surface of the flaky fine powders obtained in Example 1 and Comparative Example 1 respectively after the samples underwent the fixing test.

Fig.5 through Fig.8 are drawings of reflected light distributions showing scattering of reflected light when light is irradiated on samples A to D respectively.

Applicant: Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.

Patent Attorney: Masahisa Ishida

1/4

Fig. 1



Fig. 2



$\frac{3}{4}$

Fig. 5

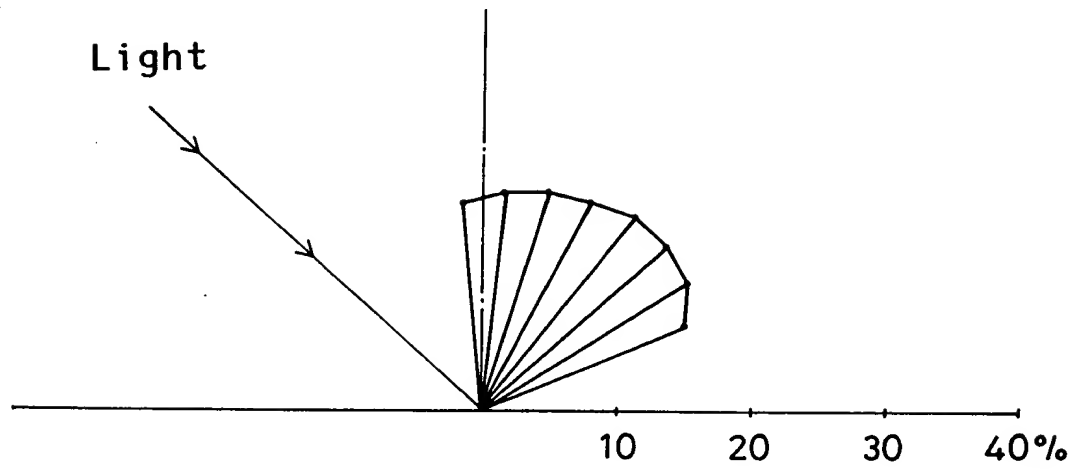
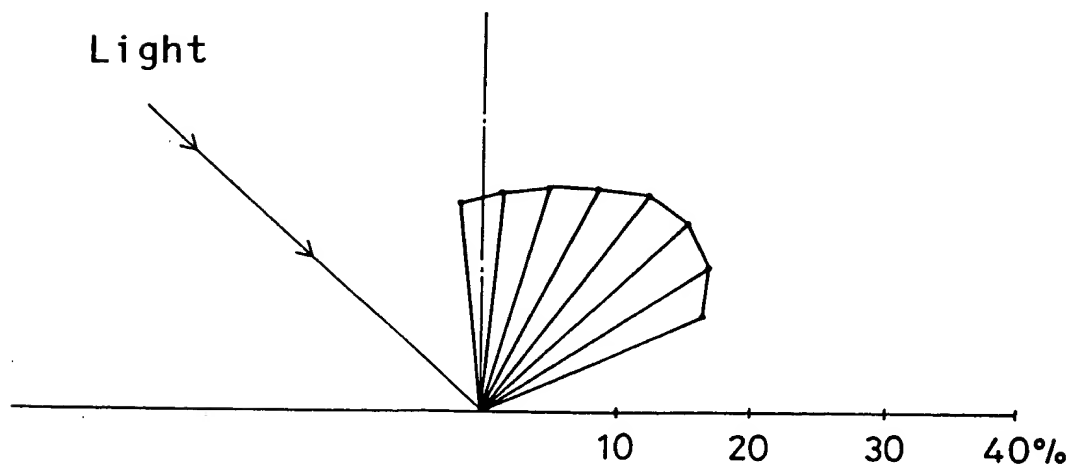


Fig. 6



$\frac{4}{4}$

Fig. 7

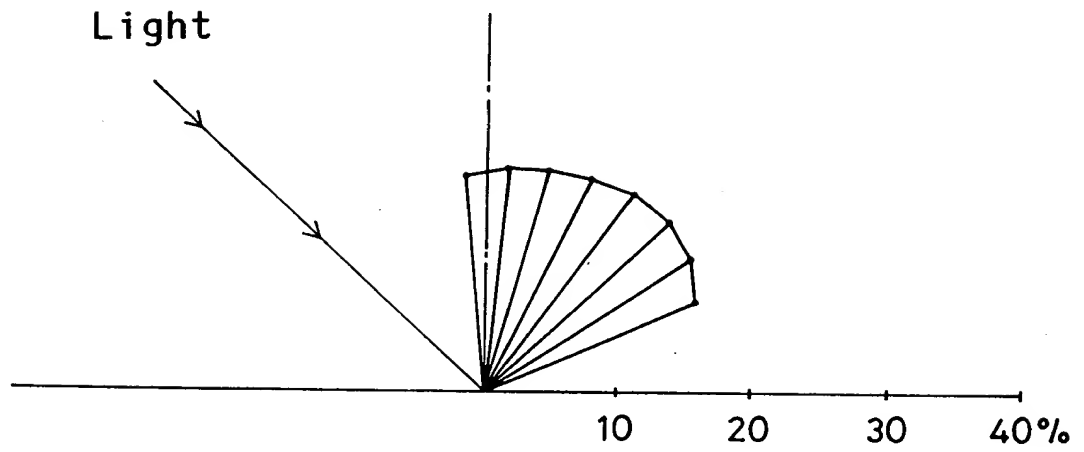
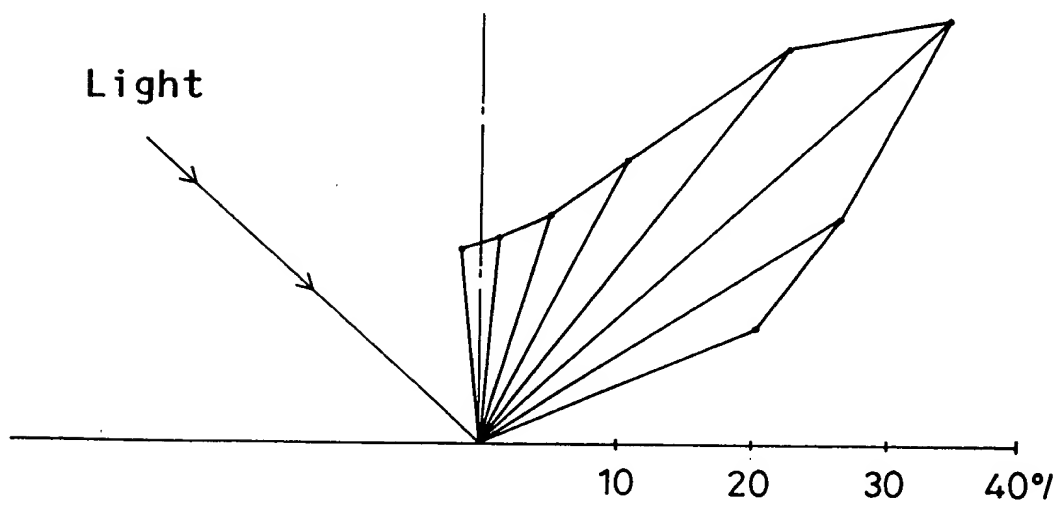


Fig. 8



AMENDMENT (FORMALITY)

December 26, 1990

To Mr. Satoshi UEMATSU, the Commissioner of the Patent Office

1. Application Number:

Patent Application No. 2-216403

2. Title of the Invention:

Method of Producing Flaky Fine Powder

3. Person who makes Amendment:

Catalysts & Chemicals Industries Co.,Ltd.

Relationship of the case : Applicant for Patent

4. Agent:

Masahisa ISHIDA, Patent Attorney

28-10, Sannoh 1-chome, Ohta-ku, Tokyo 143 Japan

Telephone : 03-3774-1490

5. Date of Notification to be amended:

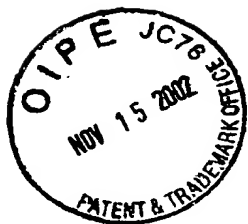
November 27,1990

6. Subject Matter of the Amendment:

Fig.5 - Fig.8

7. Content of the Amendment

Filing formal Drawings



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

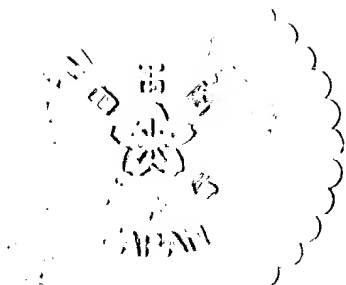
別紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application: 1990年 8月16日

出 願 番 号
Application Number: 平成2年特許願第216403号
[ST.10/C]: [JP 1990-216403]

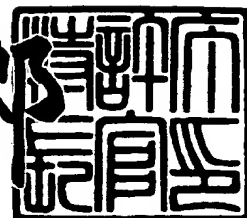
出 願 人
Applicant(s): 触媒化成工業株式会社



2002年 8月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



特 許 願 (2)

(14,000円)

平成 2 年 8 月 1 6 日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 発明の名称

薄片状微粉末の製造方法

2. 請求項の数 1

3. 発 明 者

住 所 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 2 号
触媒化成工業株式会社内

氏 名 田 中 博 和 (ほか 1 名)

4. 特許出願人

住 所 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 2 号
名 称 触 媒 化 成 工 業 株 式 有 限 公 司
代表者 綱 島 建 吉

5. 代 理 人 〒143

住 所 東京都大田区山王 1 丁目 2 8 番 1 0 号
☎ (7 7 4) 1 4 9 0

氏 名 (9434)弁理士 石 田 政 久

6. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通

7. 前記以外の発明者

住 所 福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 - 2
触媒化成工業株式会社若松工場内

氏 名 榎 本 直 幸

明 細 書

1. 発明の名称

薄片状微粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

薄片状物質を基質とし、有機溶媒含有分散媒中で、その表面に球状のシリカ粒子を担持させた後、この分散媒にアルコキシシランを添加し、該アルコキシシランを加水分解することを特徴とする薄片状微粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、化粧料、顔料、塗料およびプラスチックなどの充填剤として用いられる薄片状微粉末の製造方法に関する。

〔従来 of 技術〕

従来より、化粧料、顔料、塗料およびプラスチックなどの充填剤として、薄片状微粉末が用いら

れており、このような薄片状微粉末としては、基質としての雲母などの薄片状物質表面に、金属酸化物などを被覆したものが知られている。

そして、これら薄片状微粉末は、基質の薄片状物質の共存下、金属塩水溶液から水酸化物の沈澱を生成させ、該水酸化物を薄片状物質の表面に沈着させて製造されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前記薄片状物質の表面に形成される被覆層は水酸化物の1次粒子および／または凝集粒子から成る一定の厚さを有する層となっており、その被覆粒子の形状を特定することができない。

また、このような従来の酸化物被覆薄片状微粉末は、主として被覆酸化物固有の物性（屈折率、光透過率等）を利用することを目的としたものであるのに対し、特定形状の粒子を被覆し、その形状に由来する機能を利用する薄片状微粉末は未だ知られていない。

本発明は、基質の薄片状物質の表面に球状の粒子を被覆することにより、その表面の光の乱反射による基質の光沢度の抑制、すべり性の向上などを図ることを目的としたもので、新規かつ有用な薄片状微粉末およびその製造方法を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、薄片状物質を基質とし、有機溶媒含有分散媒中で、その表面に球状のシリカ粒子を担持させた後、この分散媒にアルコキシシランを添加し、該アルコキシシランを加水分解する薄片状微粉末の製造方法によって上記目的を達成するものである。

以下に本発明に係る薄片状微粉末の製造方法について具体的に説明する。

本発明において、基質としては薄片状または鱗片状のものであれば特に制限はなく、一般的には、白雲母、黒雲母、セリサイトなどの天然の雲母群、合成雲母またはガラス薄片などの薄片状物質を使

用する。

薄片状物質の厚さは、その用途によって適宜の厚さのものをを用いることができるが、通常は、約 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが多用される。

薄片状物質に被覆されるシリカ粒子は、ほぼ球状であり、平均粒径は約 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05 \sim 3\ \mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。

シリカ粒子は SiO_2 のみから成るものでも良いし、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 など SiO_2 以外の成分の1種または2種以上との複合酸化物または混合物であってもよい。

シリカ粒子自体の調製法には特別の限定はなく、また、ゾル、粉末いずれの形態でも使用可能である。

シリカ粒子の基質表面への担持操作は、アルコール、グリコール、エステル、ケトンまたは芳香族系溶媒などの有機溶媒を、単独でまたは組み合わせて、その溶媒の共存下で行う。

具体的には、次の3つの方法を挙げることがで

きる。

(1) シリカ粒子が分散した有機溶媒中に基質を添加し、混合攪拌する。

(2) 基質が分散した有機溶媒中にシリカ粒子を添加し、混合攪拌する。

(3) シリカ粒子と基質を同時に、または、別々に有機溶媒中に加えて、混合攪拌する。

上記有機溶媒に代えて、水と上記有機溶媒との混合溶媒を使用することもでき、その場合の混合溶媒の容量比は、

$$\text{水} / \text{有機溶媒} \leq 40 / 60$$

が好ましい。

シリカ粒子分散有機溶媒は、通常の方法で得られる水分散シリカゾルを溶媒置換して得られた、いわゆるシリカオルガノゾルなどシリカ粒子が有機溶媒または水-有機溶媒中に分散したものである。

上記有機溶媒の存在下における担持操作により、基質の表面にはシリカ粒子が単層に付着する。

シリカ粒子の粒度は、担持操作の際に揃ってい

る必要はない。粒径の異なる粒子が混在している場合でも、粒径が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であれば、特に問題なく付着する。粒径が $5.0\ \mu\text{m}$ を越えるシリカ粒子は付着しないことはないが、基質の表面から剝離しやすい。

また、過剰のシリカ粒子を添加すれば、基質の表面に、シリカ粒子が複数層となって付着することもあるが、基質の表面に直接付着したシリカ粒子以外のシリカ粒子の付着力は極めて弱い。従って、それらの粒子は容易に剝離する。

シリカ粒子と基質とが混合された有機溶媒中の固形分濃度には、攪拌などの操作に支障のない範囲であれば格別の制限はない。

担持操作の後、そのシリカ粒子を基質上に固定する操作を行う。固定操作は、上記分散液中へのアルコキシシランの添加と、そのアルコキシシランの加水分解とにより行われる。

添加されるアルコキシシランとしては、テトラアルコキシシランを用いるのが好ましい。テトラアルコキシシランは、一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ で示さ

れるもので、Rは炭素数1～7のアルキル基である。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等がある。

アルコキシシランの添加量は、薄片状微粉末の用途により要求されるシリカ粒子の固着強度によって異なる。具体的には、薄片状物質の表面に担持されたシリカ粒子間の間隙部分を、アルコキシシランの加水分解物が一定の厚さで埋めるのに要するアルコキシシランの量を SiO_2 に換算して算出する。

加水分解物の埋入量が多いほどシリカ粒子の固着力は強くなるが、シリカ粒子の粒径以上に埋入、被覆しても、固着力はそれ以上強くない。

テトラアルコキシシランの加水分解の条件には、特別の制限はなく、通常の方法で行われる。例えば、テトラアルコキシシランを添加した分散液を、 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ で加水分解する。

このとき、加水分解をより促進するためにアルカリまたは酸を触媒として添加してもよい。アル

カリとしては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類、酸としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。

上記固定操作の後、分散質を濾過、洗浄および乾燥すれば、表面にシリカ粒子が担持され、かつ、そのシリカ粒子がアルコキシシランの加水分解物で固着、被覆された薄片状微粉末を得ることができる。更に、この薄片状微粉末を、必要により、焼成してもよい。

このようにして得られた薄片状微粉末は、これをそのまま、もしくは、必要に応じて更に既知の処理剤により表面処理し、一般に粉体を用いる化粧料中に、従来の無機顔料を配合するのと同様の方法により配合することができる。

このような化粧料としては、リキッドファンデーション、パウダーファンデーション、ケーキファンデーション、スティックファンデーション、フェイスパウダー、口紅、頬紅、アイライナー、アイシャドー、アイブローペンシル等の化粧料を中心として、その他、ボディパウダー、制汗剤、

日焼止めクリーム、固型白粉、乳液、化粧水等が例示される。これら化粧料は、皮膚に塗り、伸ばすときの感触などの使用感と、化粧仕上り効果、例えば、小皺を目立たなくするなどのいわゆるソフトフォーカス効果が顕著であるので最適である。

上記表面処理の方法としては、例えば、耐水性、耐汗性を向上させる目的でシリコーン油、パーフルオロアルキル基を含むフッ素系油剤、高級脂肪酸またはその塩、高級脂肪酸エステル等で処理するか、または、しっとり感の付与を目的として、レシチン、水添レシチン、アシルアミノ酸、ペプチド等で処理する方法が挙げられる。

上記化粧料に対する薄片状微粉末の配合量は、各化粧料の性質に応じて任意に選択され、例えば、リキッドファンデーションでは凡そ0.5～40重量%、ケーキファンデーションでは凡そ1～80重量%、パウダーファンデーションでは凡そ1.5～85重量%、フェイスパウダーでは凡そ1～95重量%、クリームでは凡そ0.5～20重量

%等であり、従って、通常は化粧品全体に対して凡そ0.5～95重量%、好ましくは、2～85重量%の範囲が選択される。

そして、上記化粧品には、通常化粧品に用いられる各種の成分、例えば、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸、エステル油、パラフィン油、ワックス等の油分、エチルアルコール、プロピレングリコール、ソルビトール、グルコース等のアルコール類、ムコ多糖類、コラーゲン類、PCA塩、乳酸塩等の保湿剤、ノニオン、カチオン、アニオン、両性の各種界面活性剤、アラビアガム、キサントガム、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、変成または未変成の粘土鉱物等の増粘剤、酢酸エチル、アセトン、トルエン等の溶剤、無機、有機の顔染料、BHT、トコフェロール等の酸化防止剤、水、薬剤、紫外線吸収剤、有機、無機酸の塩から成るpH緩衝剤、キレート剤、防腐剤、香料等が適宜選択され、配合される。

以上、薄片状微粉末を化粧品中に配合する場合

について詳述したが、本発明により得られる薄片状微粉末は化粧料に限られず、頭書に記載した通り、単独でまたは他の成分と混合して、その他、顔料、つや消し塗料、プラスチックなどの充填剤として利用することができる。

〔実施例〕

（薄片状微粉末の調製）

実施例 1

平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ 、 SiO_2 濃度 20 重量% のモノエチレングリコールを分散媒とするシリカオルガノゾル 100 g とイソプロパノール 220 g の混合液を調製した。これに、厚さ $0.3\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 100 の天然雲母 80 g を添加し、室温で攪拌混合した。

次いで、この分散液に 500 g のエタノールを加え、更にアンモニア水を加えて pH 9.5 以上とし、液温を 45°C に加温した後、この温度と pH を維持しつつ、攪拌しながらテトラエトキシシランと 28% アンモニア水を同時に 5 時間かけて

添加した。テトラエトキシシランの添加量は SiO_2 として 13.3 g、アンモニア水の添加量は 153 g であった。

添加終了後、更に 2 時間攪拌混合した後、濾過、洗浄後、110℃で乾燥し、更に、600℃で 4 時間焼成して、シリカ粒子が雲母表面に均一かつ単層に固着した薄片状微粉末を得た。

第 1 図に、その電子顕微鏡写真（3500 倍）を示す。

実施例 2

実施例 1 のイソプロパノールをエタノールに代えた以外は実施例 1 と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第 1 図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子が均一な単層として固着しているのが観察された。

実施例 3

実施例 1 のモノエチレングリコールを 1, 3 -

ブチレングリコールに代えた以外は実施例 1 と同様に
行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で
観察したところ、第 1 図と同様に、天然雲母の表面に、
球状のシリカ粒子が均一な単層として固着しているの
が観察された。

実施例 4

実施例 1 のモノエチレングリコールをエタノールに
代えた以外は実施例 1 と同様に
行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で
観察したところ、第 1 図と同様に、天然雲母の表面に、
球状のシリカ粒子が均一な単層として固着している
のが観察された。

実施例 5

実施例 1 のテトラエトキシシランをテトラメト
キシシランに代えた以外は実施例 1 と同様に
行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で
観察したところ、第 1 図と同様に、天然雲母の表面
に、球状のシリカ粒子が均一な単層として固着し

ているのが観察された。

実施例 6

実施例 1 のシリカ粒子の平均粒径を $0.3 \mu\text{m}$ に代えた以外は実施例 1 と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第 1 図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子が均一な単層として固着しているのが観察された。

実施例 7

実施例 1 のシリカ粒子の平均粒径を $1.0 \mu\text{m}$ とし、 SiO_2 濃度を 60 重量%に代えた以外は実施例 1 と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第 1 図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子が均一な単層として固着しているのが観察された。

実施例 8

実施例 1 のモノエチレングリコールを 1, 3 -

ブチレングリコールに代え、エタノールをn-ブタノールに代えた以外は実施例1と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第1図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子が均一な単層として固着しているのが観察された。

実施例 9

実施例1のモノエチレングリコールを1, 3-ブチレングリコールに代え、エタノールをアセトンに代えた以外は実施例1と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第1図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子が均一な単層として固着しているのが観察された。

比較例 1

平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ 、 SiO_2 濃度 20 重量%のモノエチレングリコールを分散媒とするシリカオルガノゾル 1250 g とエタノール 3000 g

の混合液を調製した。これに、実施例 1 と同じ天然雲母 7 5 0 g を添加し、室温で良く攪拌混合した。次いで、この分散液を濾過、洗浄後、1 1 0 ℃で乾燥して、シリカ粒子で表面が被覆された薄片状微粉末を得た。第 2 図に、その電子顕微鏡写真（3 5 0 0 倍）を示す。

（シリカ粒子の固着強度テスト）

実施例 1 と比較例 1 で得た薄片状微粉末の水分散液をミキサーで約 1 0 分間攪拌後、微粉末を取り出し電子顕微鏡で観察した。

比較例 1 の薄片状微粉末は、第 4 図（3 5 0 0 倍）に示すようにシリカ粒子の大部分が剥離していたが、実施例 1 の薄片状微粉末は、第 3 図（3 5 0 0 倍）に示すようにミキサーによる攪拌前の状態と変わりがなかった。

（化粧料の調製）

実施例 1 0

実施例 1 で得た薄片状微粉末と下記の原料を配

合してケーキ型ファンデーションを調製した。

薄片状微粉末	35.0	重量%
タルク	25.0	〃
セリサイト	20.0	〃
酸化チタン顔料	10.0	〃
酸化鉄顔料（赤）	1.4	〃
酸化鉄顔料（黒）	0.2	〃
酸化鉄顔料（黄）	2.9	〃
ステアリルアルコール	2.0	〃
ラノリン	2.0	〃
ソルビタン脂肪酸エステル	0.5	〃
トリエタノールアミン	1.0	〃
香料	適量	

先ず、ステアリルアルコール、ラノリン、ソルビタン脂肪酸エステル、トリエタノールアミンおよび香料を80℃に加熱混合し、この混合液に残部の粉末を予め混合したものを加える。これを充分混合してプレス成型しケーキ型ファンデーションを得た（試料A）。

実施例 1 1

実施例 1 0 で用いた薄片状微粉末を実施例 6 の薄片状微粉末に代えた以外は実施例 1 0 と同様に行い、ケーキ型ファンデーションを得た（試料 B）。

実施例 1 2

実施例 1 0 で用いた薄片状微粉末を実施例 7 の薄片状微粉末に代えた以外は実施例 1 0 と同様に行い、ケーキ型ファンデーションを得た（試料 C）。

比較例 2

実施例 1 0 で用いた微粉末の代わりに、シリカ粒子を被覆してない天然雲母（実施例 1 で用いたもの）を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして、ケーキ型ファンデーションを得た（試料 D）。

（化粧料の評価）

上記試料 A、B、C、D について、ソフトフォ

ーカスの程度を以下のように評価した。

両面接着テープの片側に試料 A ～ D を薄く塗って接着し、これを白色板に貼り付けて測定用試験片とした。

この試験片を変角光沢度計（スガ試験機製、UGV-5D）にかけ、試料塗布面に入射角 45 度で光を照射し、反射光の散乱状態を測定した。

第 5 図～第 8 図は、試料 A ～試料 D の測定結果をそれぞれ示す反射光分布図であり、各反射光の線分の長さにより入射光に対する反射光の相対強度（％）が表される。

試料 A（第 5 図）、試料 B（第 6 図）、および試料 C（第 7 図）は、いずれも、試料 D（第 8 図）よりも反射光が均一に散乱しており、ソフトフォーカス効果が優れていることが分かる。

〔発明の効果〕

本発明の方法により得られる薄片状微粉末は、従来公知の薄片状微粉末のように表面が形状の不特定な粒子層ではなく、球状のシリカ粒子で被覆

されているので、従来の薄片状微粉末とは異なった特有の機能を備えたものである。従って、化粧品、顔料、プラスチックなどの充填剤、または、高級感を出すために塗布後の光沢を抑えたつや消し塗料等の原料として有用である。

特に、化粧品配合剤として用いれば、基質雲母の過度の光沢を抑制するとともに、小皺を目立たなくするなどのいわゆるソフトフォーカス効果を発揮することができる。また、使用時のすべり性や感触なども一段と改善された化粧品を得ることができる。

更に、本発明の薄片状微粉末の製造方法によれば、有機溶媒の共存下における基質上へのシリカ粒子の担持操作とアルコキシシランの加水分解物による固定操作という極めて簡便かつ経済的な方法により、薄片状物質の表面に球状のシリカ粒子が強固に担持され、薄片状微粉末は物理的に安定であるので、上記各種の用途に利用可能である。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は、実施例 1 と比較例 1 で、それぞれ得られた薄片状微粉末表面の粒子構造を示す写真であり、第 3 図および第 4 図は、実施例 1 と比較例 1 の薄片状微粉末を固着強度テストに供した後の、それぞれの表面の粒子構造を示す写真である。

第 5 図～第 8 図は、試料 A ～試料 D に光を照射したときの、その反射光の散乱状態を示す反射光分布図である。

特許出願人 触媒化成工業株式会社
代理人 弁理士 石田 政久



第 1 図



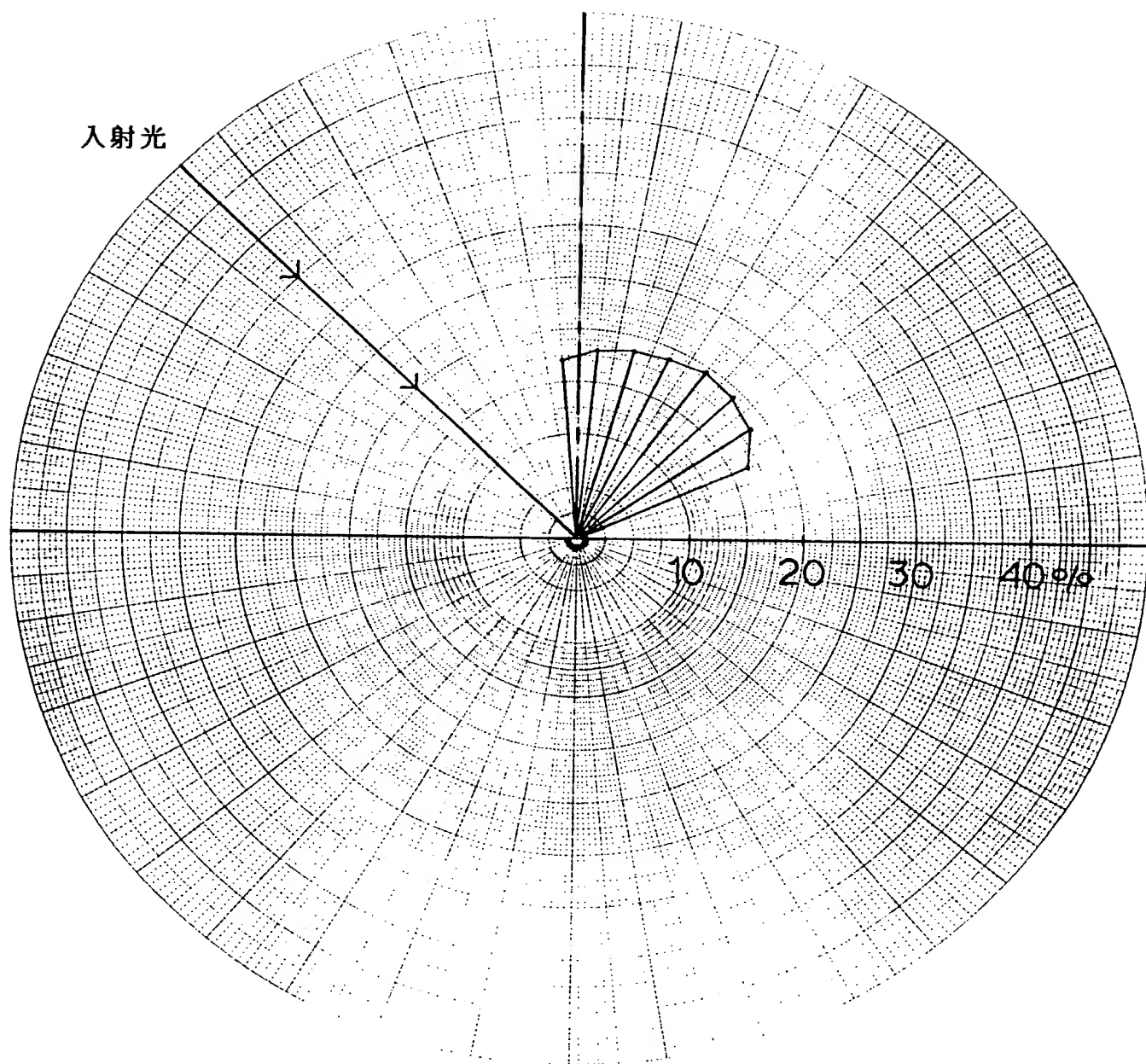
第 2 図



第 3 図



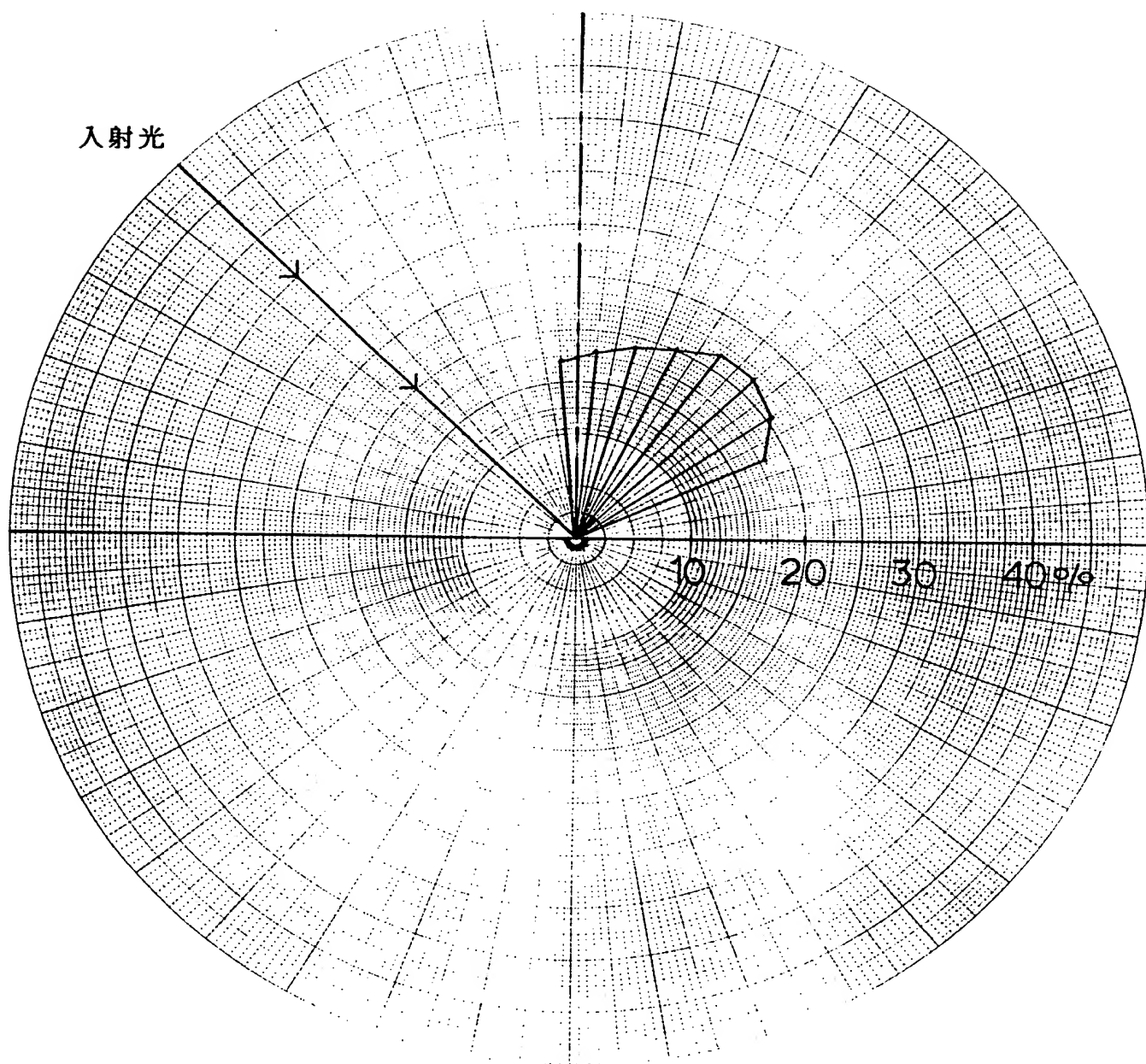
第 4 図



第 5 図

特許出願人 触媒化成工業株式会社

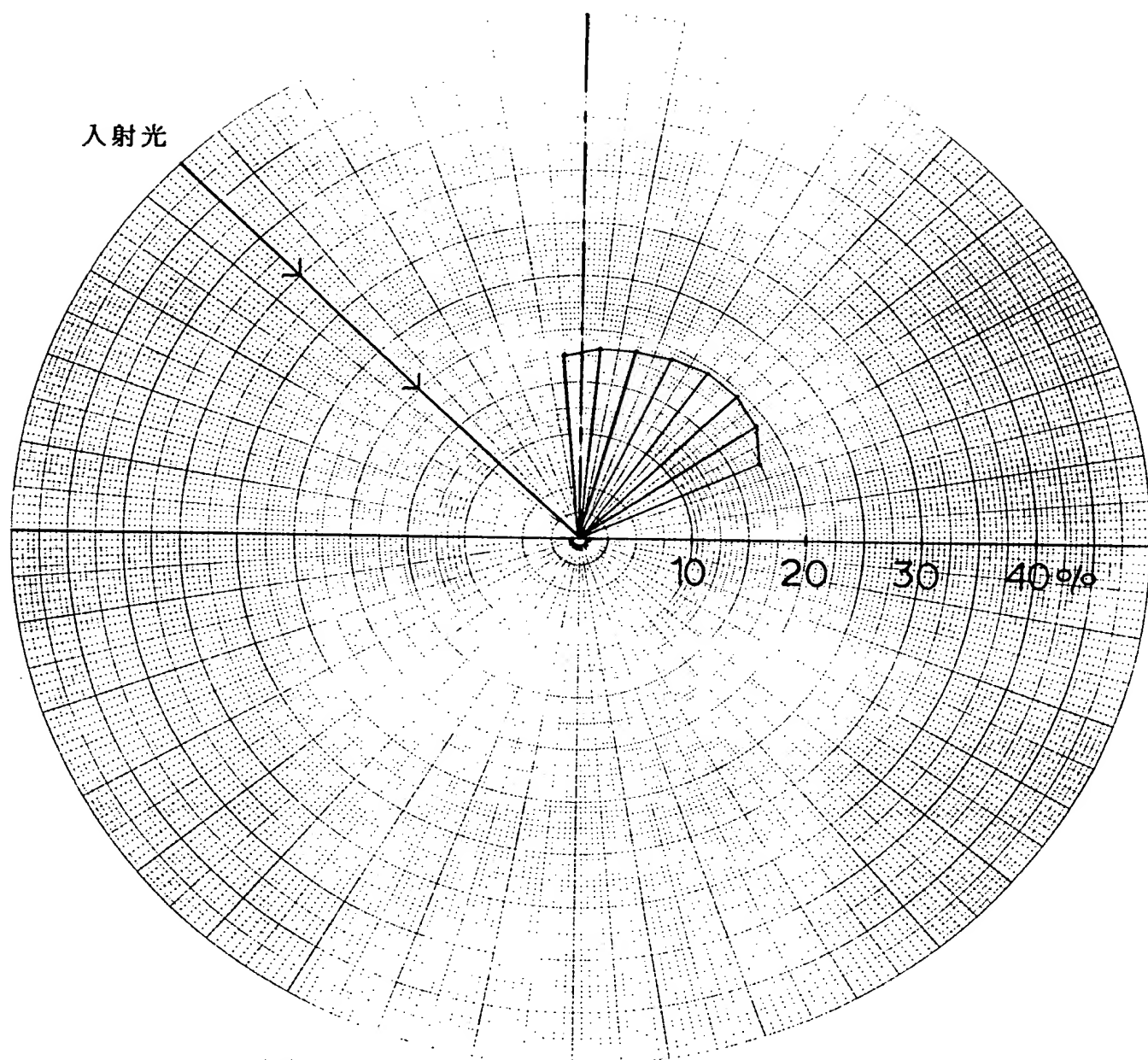
代理人 弁理士 石田 政久



第 6 図

特許出願人 触媒化成工業株式会社

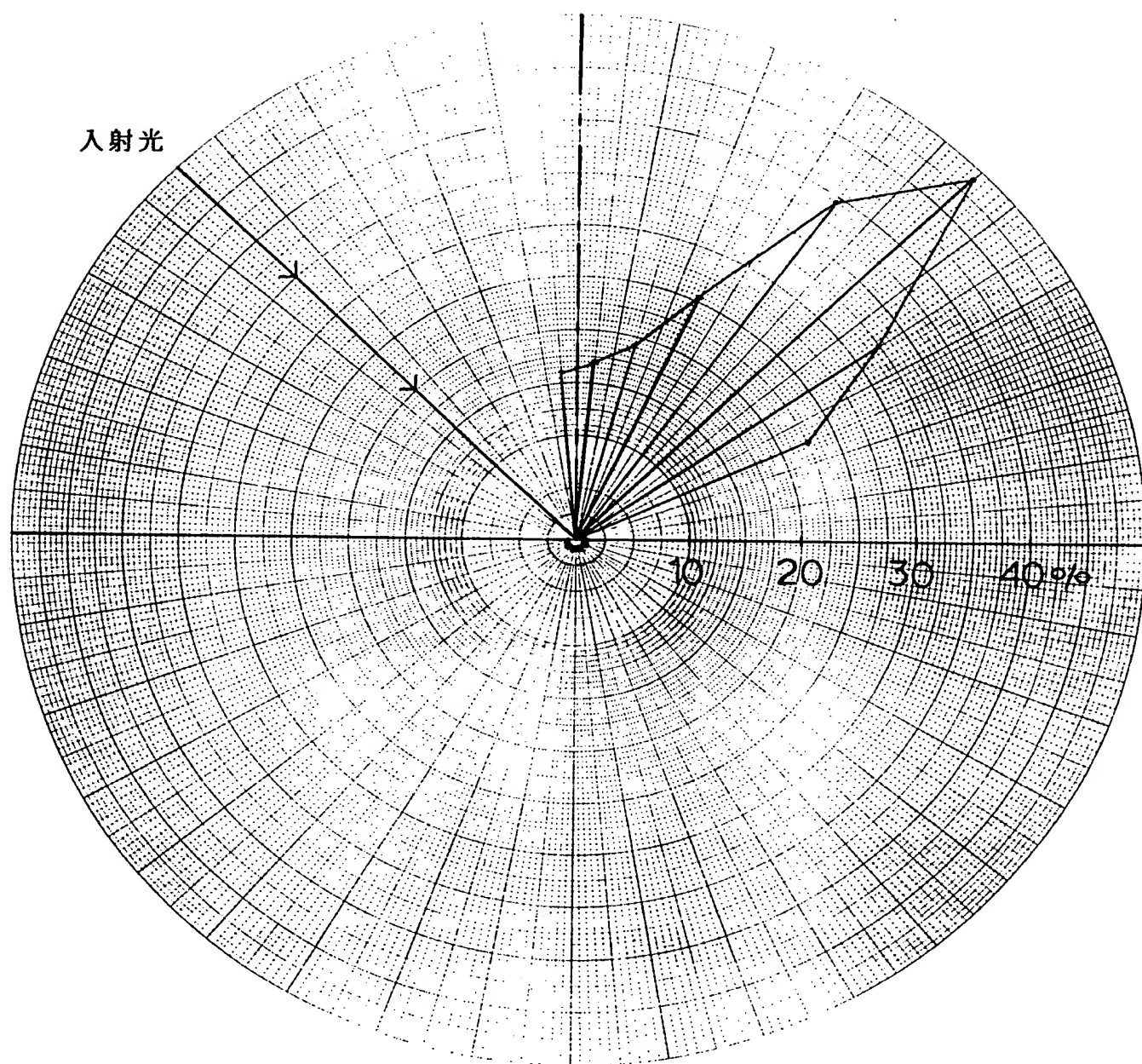
代理人 弁理士 石田 政久



第 7 図

特許出願人 触媒化成工業株式会社

代理人 弁理士 石田 政久



第 8 図

特許出願人 触媒化成工業株式会社

代理人 弁理士 石田 政久

手続補正書(方式)



平成2年12月26日

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第216403号

2. 発明の名称

薄片状微粉末の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係、特許出願人

名 称 触媒化成工業株式会社

4. 代理人

東京都大田区山王1丁目28番10号

(〒143) ☎ (774) 1490

(9434)弁理士 石 田 政 久



5. 補正命令の日付 11月27日(発送日)

6. 補正の対象

図面の第5図～第8図

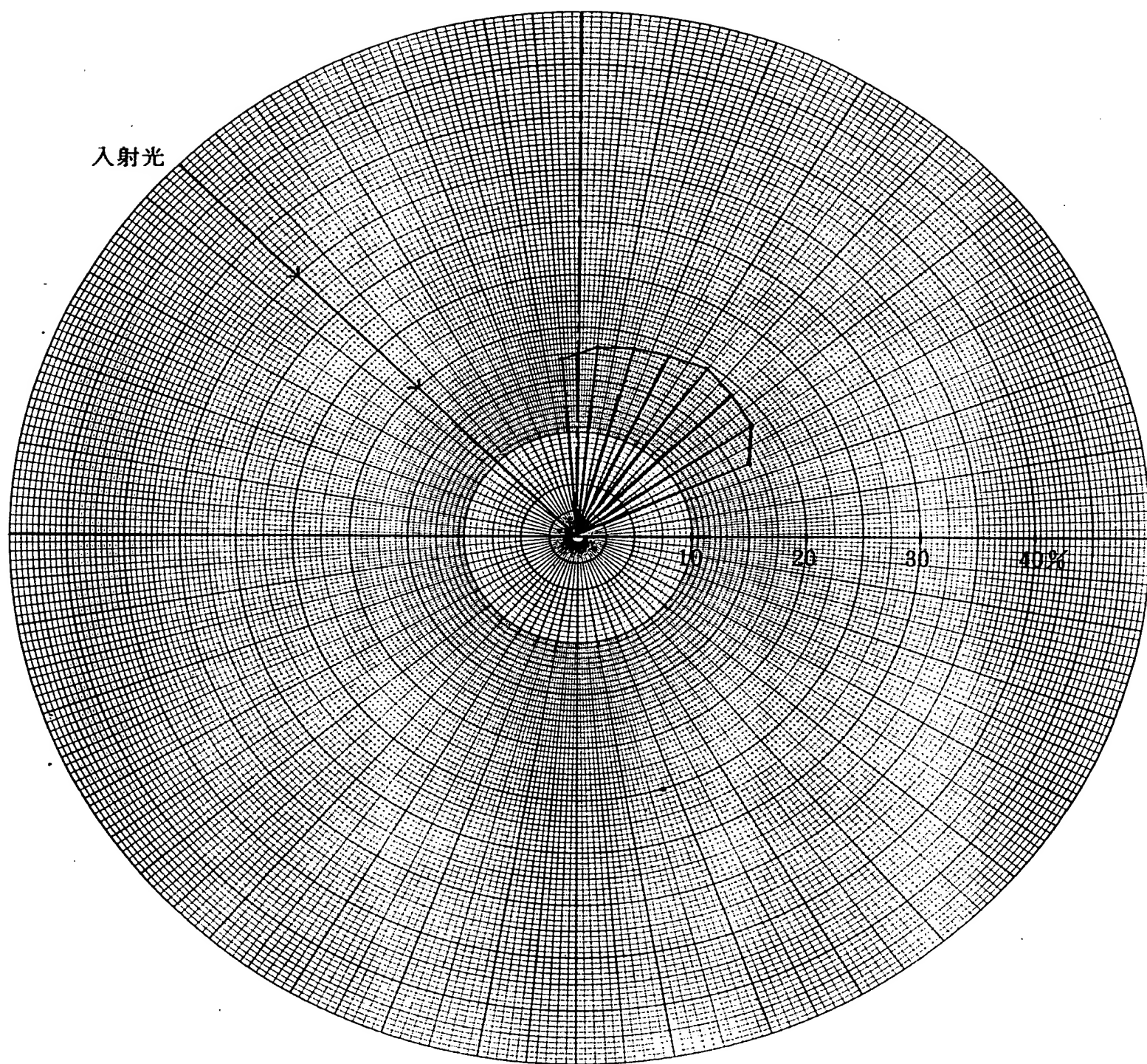
7. 補正の内容

図面の浄書(内容に変更なし)



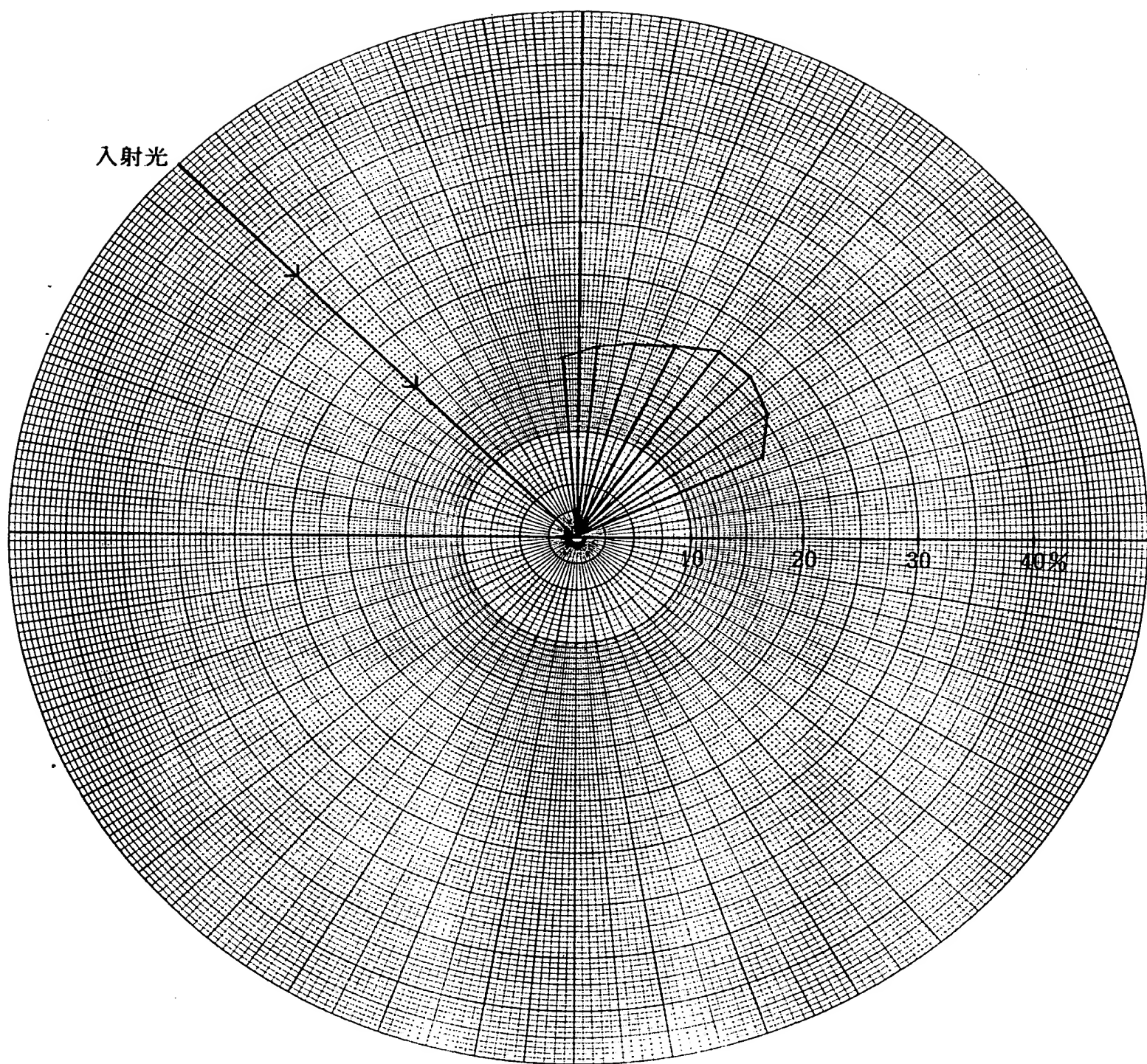
方 式
審 査





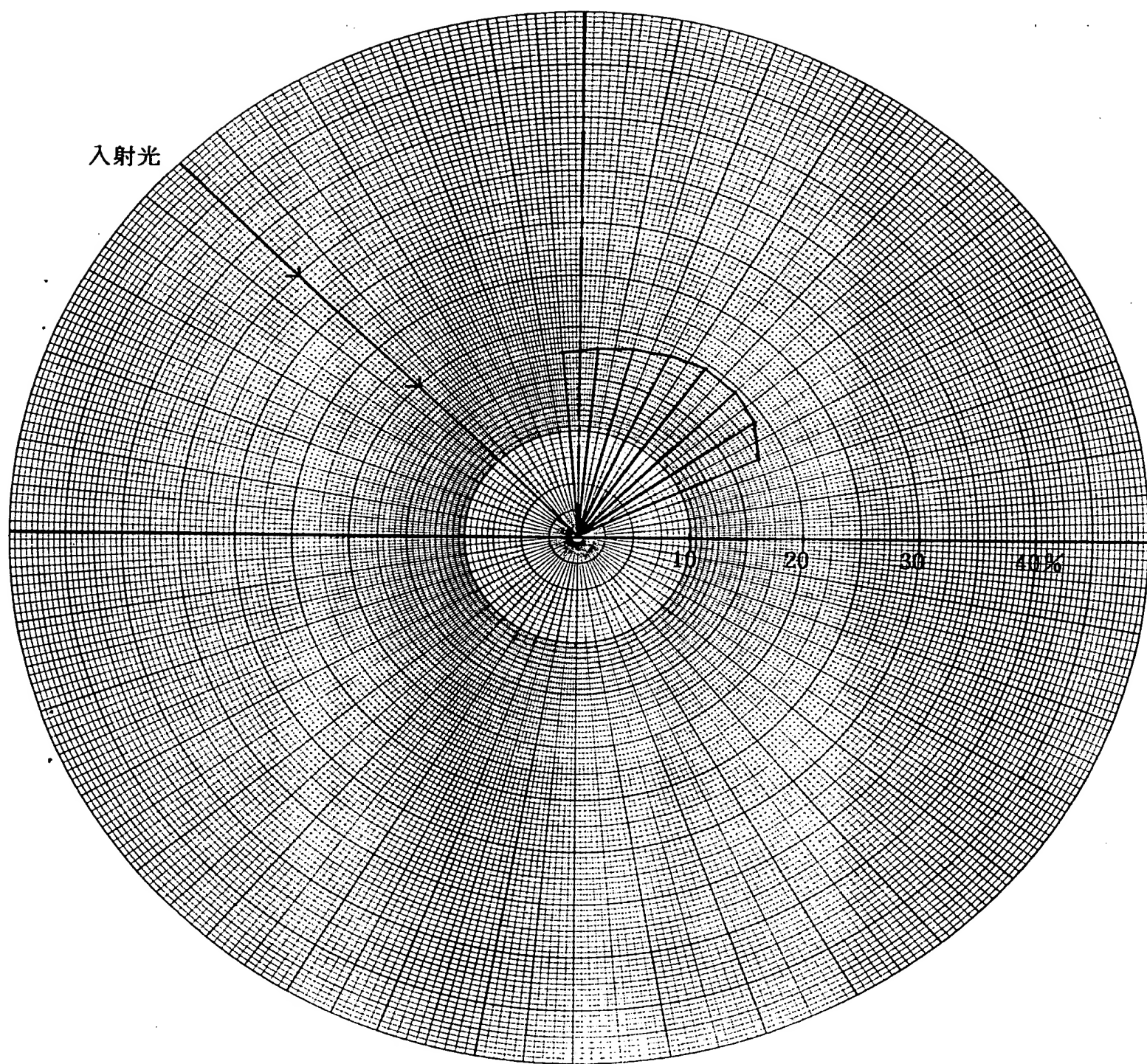
第 5 図

特許出願人 触媒化成工業株式会社
代理人 弁理士 石田 政久



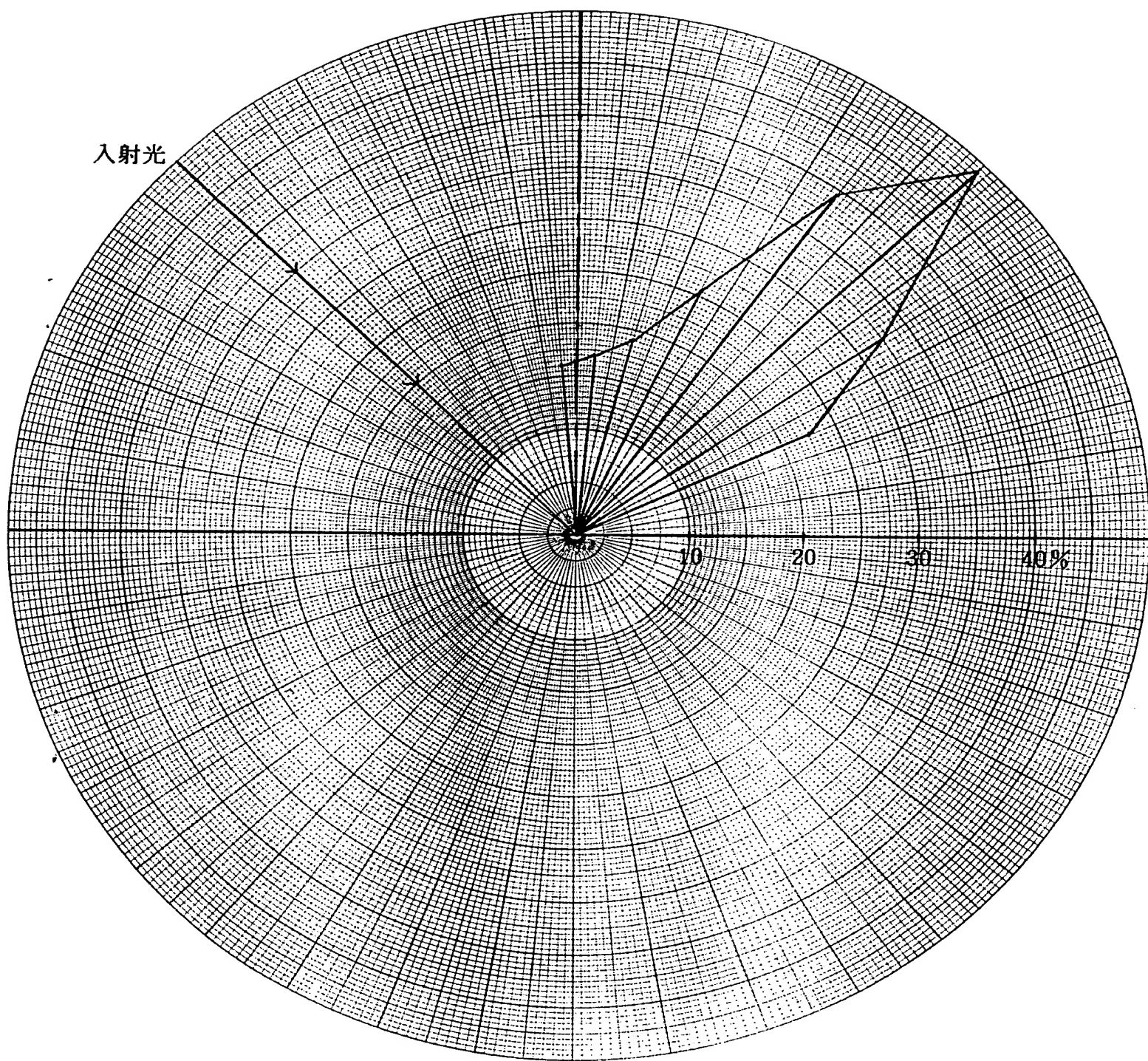
第 6 図

特許出願人 触媒化成工業株式会社
代理人 弁理士 石田 政久



第 7 図

特許出願人 触媒化成工業株式会社
代理人 弁理士 石田 政久



第 8 図

特許出願人 触媒化成工業株式会社
代理人 弁理士 石田 政久